

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-5988

(43) 公開日 平成9年(1997)1月10日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| G 0 3 F 7/004 | 5 0 1 | | G 0 3 F 7/004 | 5 0 1 |
| | 5 0 3 | | | 5 0 3 |
| | 5 0 4 | | | 5 0 4 |
| 7/008 | | | 7/008 | |
| 7/022 | | | 7/022 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平7-154944

(22) 出願日 平成7年(1995)6月21日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 西 峰雄

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化学株式会社黒崎開発研究所内

(72) 発明者 中野 浩二

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化学株式会社黒崎開発研究所内

(72) 発明者 楠本 匡

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化学株式会社黒崎開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

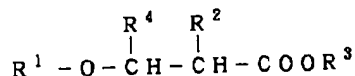
(54) 【発明の名称】 感放射線性塗布組成物

(57) 【要約】

【目的】 塗布性が良好で、発泡が起こりにくい感放射線性塗布組成物を提供する。

【構成】 ベース樹脂、感放射線化合物、及び溶媒を含有する感放射線性塗布組成物において、溶媒として下記一般式で表わされる化合物を含有する溶媒を用い、且つノニオン系含フッ素界面活性剤を含有することを特徴とする感放射線性塗布組成物。

【化1】

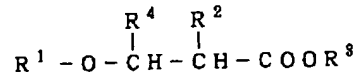


(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はハロゲン原子で置換されていても良いメチル基又はエチル基を表し、相互に同じでも異なっても良い。 R^4 は水素原子、ハロゲン原子で置換されていても良いメチル基又はエチル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベース樹脂、感放射線化合物、及び溶媒を含有する感放射線性塗布組成物において、溶媒として下記一般式で表わされる化合物を含有する溶媒を用い、且つノニオン系含フッ素界面活性剤を含有することを特徴とする感放射線性塗布組成物。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はハロゲン原子で置換されていても良いメチル基又はエチル基を表し、相互に同じでも異なっても良い。 R^4 は水素原子、ハロゲン原子で置換されていても良いメチル基又はエチル基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は一般に放射線に感応する感放射線性塗布組成物に関するものであり、詳しくはベース樹脂、感放射線化合物、及び溶媒からなる感放射線性塗布組成物の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】集積回路は年を追うごとに高集積度化され、ダイナミックランダムアクセスメモリー(DRAM)を例にとれば、現在では、4Mビットの記憶容量を持つものの本格生産が開始されている。それに伴い集積回路の生産に不可欠のフォトリソグラフィ技術に対する要求も年々厳しくなっており、例えば、1MビットDRAMの生産には、1 μm レベルのリソグラフィ技術が必要とされ、4M、16MDRAMにおいては、それぞれ、0.8 μm 、0.5 μm レベルのリソグラフィ技術が必要とされるといわれている。

【0003】この要求を満たすために、高性能の感放射線性塗布組成物の開発が鋭意行われているが使用するプロセス側からは本質的な高解像等の性能に加え感度、塗布膜厚の均一性、基板との密着性、耐熱性、組成物の保存安定性等種々の観点より高性能な組成物が要求されている。一方、従来感放射線性塗布組成物に使用されていた溶媒であるエチルセロソルブアセテートは近年安全性の問題が指摘されており、これにかわる溶媒が求められている。

【0004】即ち、エチルセロソルブアセテートは生体内にてエトキシ酢酸が生成し、このアルコキシ酢酸が毒性を示すとされている(化学経済、1988年8月号72頁、及び、European Chemical Industry Ecology and Toxicology Center Technical Report No. 4 July 30, 1982、及び同No. 17 April 19, 1985)。

【0005】エチルセロソルブアセテートに代わる溶媒

として、例えば、特開昭61-6648号公報には、プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類が、特開昭61-7837号公報には、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類が、特開昭62-123444号公報には、メトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチルに同じ)、2-オキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル等のモノオキシモノカルボン酸エステル類が溶媒として提案されている。

【0006】一方、米国では乳酸エチル(2-オキシプロピオン酸エチル)、3-エトキシプロピオン酸エチル等が安全溶媒として使用されている(SEMICONDUCTOR INTERNATIONAL 1988年4月号132頁)。しかし、2-オキシプロピオン酸エチルは、近年、安全性の高い溶媒として評価されているものの、感放射線性塗布組成物の粘性が高くなり、近年LSI製造用に使用され始めた8インチ等の大口径ウェハーでは、ウェハー面内の塗布均一性が悪くなり、工業的な価値が低減されるという問題点が提起されている。それを改善するため、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、酢酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等との混合溶媒も提案されている(特開平6-51506号公報、特開平6-214383号公報、特開平6-273929号公報)。

【0007】感放射線性組成物塗布膜の塗布均一性が良好であることが要求されることは当然であるが、ウェハー面内の塗布均一性については、激しい場合には目視にて観察できるストリーションと呼ぶ現象が生じる。ストリーションとは、ウェハー中心より放射状に筋状の模様が現れる現象を言い、塗布膜厚の薄い所と厚い所がこの放射状の筋に交互に分布している現象である。通常、界面活性剤を塗布性改良剤として添加しストリーションを改善しているが、溶媒の種類、界面活性剤の種類によっては改善が十分ではないこともあり、ストリーションを起こしにくい感放射線性塗布組成物が求められている。

【0008】これを解決するため、特開昭62-36657号公報にはモノオキシモノカルボン酸エステル類にフッ素系界面活性剤を添加した系が提案されている。しかし、ストリーションは解決されたもののウェハー全面への塗布均一性や、露光時の発泡問題の解決が不十分であり解決が求められていた。即ち、塗布性改良剤の種類によっては、或いは、塗布性改良剤と溶媒の組み合わせが不良であると、ストリーションの発生のみならず、それ以外の塗布均一性不良が発生する場合があり、例えば、ウェハーに滴下する量を少なくするとウェハー端部まで良好に塗布できない現象が発生するので、滴下

する量が少なくてもウェハー端部まで良好に塗布できる塗布均一性の良好な感放射線性塗布組成物が求められていた。この現象は近年の大口径（8インチ以上）のウェハーを用いる工程にて顕著に発生し、製造コストにも関係し改善が求められている。

【0009】一方、近年の高性能感放射線性塗布組成物では露光時の発泡現象が問題となってきている。発泡現象とは、感放射線性塗布組成物をウェハーに塗布した段階では膜内に何ら気泡は存在しないが、露光により、キノンジアジド基等が分解し発生する窒素ガス等が膜外へ速やかに拡散放出されないで膜内にて気泡を生成する現象をいう。生成した気泡が大きければ本来現像後に残存しなければならない部分がえぐれた転写パターン形状となったり、又、発泡が更に激しい場合は塗布膜と基板界面にて気泡が生成し、塗布膜が浮き上がることにより現像後に残るべきパターンが剥がれて消失してしまう等の問題が発生する。

【0010】かかる発生した気泡は光学顕微鏡にて観察して確認することもできるし、ウェハー上のパーティクルを測定する、レーザー表面検査装置にて気泡数を測定することもできる。特に、近年の高性能の感放射線性塗布組成物は、キノンジアジド基等を含有する感放射線性化合物を多く配合しており、相対的に発泡現象が起きやすい（窒素ガス等が多く発生しやすい）組成物となっており、改善が要望されている。

【0011】この発泡現象の起きる程度の差が何に起因するのかは定かではないが、塗布膜中に残存する溶媒の種類、ストリェーションを防止するための界面活性剤の種類、その双方の組合せのマッチング等が原因と推定されており、即ち、界面活性剤の種類、溶媒との組み合わせ等が不良であると塗布膜と基板界面の接着性が弱くなり、発泡等が惹起されるので、溶媒のみならず良好な界面活性剤、及びその組合せも又、要望されていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記の背景に鑑み、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル等にかわる溶媒と特定の界面活性剤の組み合わせにて塗布性等が従来と同等以上であり、上記発泡現象の少ない感放射線性塗布組成物を提供することにある。

【0013】

【課題を解決する手段】本発明者等は、かかる目的を達成するべく検討の結果、モノオキシモノカルボン酸エステル類のなかでも従来感放射線性塗布組成物用の溶媒として知られていなかった特別の構造式を有する化合物を含有する溶媒と特定の界面活性剤の組み合わせだけが選択的に特異な効果を発揮し、感放射線性塗布組成物の溶媒として最適であることを見出した。即ち、本発明の要旨は、ベース樹脂、感放射線化合物、及び溶媒を含有する感放射線性塗布組成物において、溶媒として下記の一般式（I）で表わされる化合物を含有する溶媒を用い、且

つノニオン系含フッ素界面活性剤を含有することを特徴とする感放射線性塗布組成物に存する。

【0014】

【化2】



【0015】（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はハロゲン原子で置換されていても良いメチル基、又は、エチル基を表し、相互に同じでも異なっても良い。 R^4 は水素原子、ハロゲン原子で置換されていても良いメチル基、又は、エチル基を表す。）

【0016】以下に本発明を詳細に説明する。本発明にて用いられるベース樹脂は一般的にはアルカリ可溶性樹脂であり、より具体的には、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンもしくはその誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられ、好ましくはノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンもしくはその誘導体である。

【0017】ノボラック樹脂としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3-エチルフェノール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、フェニルフェノール等のアルキル基又はアリール基で置換されていてもよいフェノール類；2-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、4-フェノキシフェノール等のアルコキシ又はアリールオキシフェノール類； α -ナフトール、 β -ナフトール、3-メチル- α -ナフトール等のアルキル基で置換されていてもよいナフトール類；1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、1,2,3-トリヒドロキシ-5-メチルベンゼン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等のアルキル基で置換されていてもよいポリヒドロキシベンゼン類等のヒドロキシ芳香族化合物とホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等の脂肪族アルデヒド類、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類、アセトン等のアルキルケトン類等のカルボニル化合物とを、例えば塩酸、硫酸、しゅう酸等の酸性触媒の存在下、加熱し、重縮合させることにより製造されたものが挙げられる。

【0018】尚、上記ヒドロキシ芳香族化合物は本発明に悪影響を与えないかぎりハロゲン原子、ニトロ基、エステル基等の置換基を有していても良い。又、これらの樹脂は必要に応じ、更に、水素等により還元し、短波長領域の吸光を低くしたものを用いても良い。ポリヒドロキシスチレンもしくはその誘導体としては、例えば、4-ヒドロキシスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3-クロロ-4-ヒドロキシスチレン等の重合物が挙げられる。尚、これらの樹脂は必要に応じ更に、

水素等により還元し、短波長領域の吸光を低くしたものをを用いても良く、又、芳香族化合物モノマー中に本発明に悪影響を与えないかぎりハロゲン原子、ニトロ基、エステル基等の置換基を有していても良い。又、フェノール性の水酸基はもーブチルオキシカルボニル基等のエステル化物として置換して使用しても良い。

【0019】ベース樹脂の最適重量平均分子量は、通常2,000~30,000、好ましくは、3,000~20,000である。又、感放射線性塗布組成物の性能上、低分子量成分を除いた樹脂、或いは、分子量の異なる樹脂を2種類以上混合した（分子量分布をひろげた）樹脂をもちいてもよい。又、分別結晶等の手法にて上記樹脂中の低分子量成分を除いたベース樹脂を用いることもできる。

【0020】本発明に用いられる感放射線化合物としては、通常オルトキノンジアジド基を含む感光剤、アジド化合物、又はポリハロゲン化炭化水素基を含む光酸発生剤等を挙げることができる。オルトキノンジアジド基を含む感光剤としては、通常、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸等のエステルもしくはアミド等のオルトキノンジアジド系感光剤であり、具体的にはグリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシアルキル化合物又はノボラック樹脂、ビスフェノールA、4,4',4"-トリヒドロキシフェニルメタン、没食子酸エステル、ケルセチン、モリン、ポリヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシ芳香族化合物と1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸等のエステル類が好ましく用いられる。このなかでも、フェノール性水酸基含有化合物のエステル化物が好ましく、特にポリヒドロキシベンゾフェノン又はノボラック樹脂のエステル化物が特に好ましい。又、1分子中に2個以上、好ましくは3個以上のオルトキノンジアジド基を含む感光剤が好ましい。

【0021】アジド化合物としては、例えば、4,4'-ジアジドスチルベン、p-フェニレンビスアジド、4,4'-ジアジドベンゾフェノン、4,4'-ジアジドカルコン、4,4'-ジアジドジフェニル、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、4,4'-ジアジド-3,3'-ジメチルジフェニル、2,7-ジアジドフルオレン、4,4'-ジアジドジベンジル、4,4'-ジアジドフェニルエーテル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアジドジフェニルメタン、3,3'-ジアジドフェニルスルホン、4,4'-ジアジドフェニルスルホン、4,4'-ジアジドフェニルスルフィド、4,4'-ジアジドフェニルジスルフィド、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノ

ンなどを挙げることができる。

【0022】ポリハロゲン化炭化水素基を含む光酸発生剤としては、通常、ヘキサクロロエタン、ヘキサクロロアセトン、1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサン、四臭化炭素、ヨードホルム、1,1,2,2-テトラブロモエタン等のポリハロゲン化炭化水素基を含む光酸発生剤等が挙げられる。これらのポリハロゲン化炭化水素基は、例えば、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ビス(トリプロモメチル)ベンゼン、トリプロモメチルフェニルスルホン等のように、トリアジン、ベンゼン等の置換基として、あるいはスルホン化合物の構成基として含有されていてもよい。又、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムクロライド等のヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムブロマイド等のスルホニウム塩等のオニウム塩を光酸発生剤として用いることもできる。

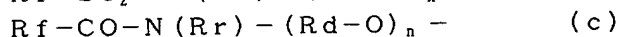
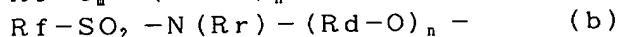
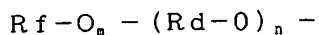
【0023】又、必要に応じ、酸性条件下で作用する、アルカリ可溶性樹脂の架橋剤を添加することもできる。この架橋剤の具体例としてはヘキサメトキシメチル化メラミン、N,N,N',N'-テトラヒドロキシメチルサクシナミド、テトラメトキシメチル化尿素、2,4,6-トリヒドロキシメチル化フェノール等のヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基等の架橋剤基を一分子中に2個以上含有する化合物が挙げられる。

【0024】上記の感放射線化合物のなかでもオルトキノンジアジド基を含む感放射線化合物が特に好ましい。本発明では、溶媒として公知のモノオキシモノカルボン酸エステル類のなかでも特に前記一般式(I)で表わされる化合物を含有する溶媒を用いることを特徴とする。前記一般式(I)に於て、R¹~R⁴で表わされるハロゲン原子で置換されていても良いメチル基又はエチル基の置換基であるハロゲン原子としては塩素原子等が挙げられる。

【0025】これらの溶媒の具体例としては、2-メチル-3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メチル-3-メトキシプロピオン酸エチル、2-エチル-3-メトキシプロピオン酸メチル、2-エチル-3-メトキシプロピオン酸エチル、2-メチル-3-エトキシプロピオン酸メチル、2-メチル-3-エトキシプロピオン酸エチル、2-エチル-3-エトキシプロピオン酸メチル、2-エチル-3-エトキシプロピオン酸エチル、2-メチル-3-メチル-3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メチル-3-メチル-3-エトキシプロピオン酸メチル、2-エチル-3-メチル-3-メトキシプロピオン酸メチル、2-エチル-3-メチル-3-エトキシプロピオン酸メチル、2-エチル-3-メチル-3-エトキシプロピオン酸エチル、2-メチル-3-メチル-3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メチル-3-メチル-3-エトキシプロピオン酸メチル、2-エチル-3-メチル-3-エトキシプロピオン酸メチル、2-エチル-3-エチル-3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メチル-3-エチル-3-

ーエトキシプロピオン酸メチル、2-エチル-3-エチル-3-メトキシプロピオン酸メチル、2-エチル-3-エチル-3-エトキシプロピオン酸メチル、2-メチル-3-メチル-3-メトキシプロピオン酸エチル、2-メチル-3-メチル-3-エトキシプロピオン酸エチル、2-エチル-3-メチル-3-メトキシプロピオン酸エチル、2-エチル-3-メチル-3-エトキシプロピオン酸エチル、2-メチル-3-エチル-3-メトキシプロピオン酸エチル、2-メチル-3-エチル-3-エトキシプロピオン酸エチル、2-エチル-3-エチル-3-メトキシプロピオン酸エチル、2-エチル-3-エチル-3-エトキシプロピオン酸エチル、2-クロロメチル-3-メトキシプロピオン酸メチル、2-クロロメチル-3-クロロメチル-3-メトキシプロピオン酸メチル等が挙げられる。

【0026】このなかでも上記R^fが水素原子の化合物が好ましく、更に具体的には、2-メチル-3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メチル-3-メトキシプロピオン酸エチル、2-メチル-3-エトキシプロピオン酸メチル、2-メチル-3-エトキシプロピオン酸エチ



【0029】

【表1】

Rf：水素原子を含有してもよいパーフルオロアルキル基を表す。

Rd：アルキレン基を表し、nが複数の場合同じでも異なっても良い。

Rr：水素原子又はアルキル基を表し、同じでも異なっても良い。

m：0又は1の整数を表す。

n：0又は1以上の整数を表す。

【0030】又、これらのフッ素原子を含有する構造単位は、末端が水素原子、アルキル基の形でよいし、アクリル酸及び／又は、メタクリル酸のエステルの形であっても良い。市販品の具体例としては、三菱マテリアル社製のEF-121、EF-122A、EF-122B、EF-122C、EF-351、EF-352、EF-801、EF-802、住友スリーエム社製のFC-170C、FC-430、FC-431、旭硝子社製のS-145、S-381、KC-30、KC-40、KC-50、ダイキン工業社製のDS-401、DS-403、DS-406、DS-451、大日本インキ化学工業社製のF-142D、F-144D、F-171、F-172、F-173、F-177、F-179等を挙げることができる。これらのなかでも、アクリル酸及び／又はメタクリル酸のエステル化合物の重合物が好ましい。又、これらの重合物は、他の、例えば、フッ素原子を含有してもよいエチレン誘導体、アクリル酸誘導

体が好ましく、特に、2-メチル-3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メチル-3-エトキシプロピオン酸エチルが好ましい。

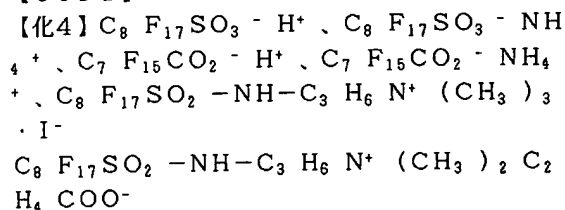
【0027】本発明では、発明の効果を損なわない範囲内にて酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビンビン酸エチル、シュウ酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、キシレン等を混合した溶媒を用いることもできる。この場合の好ましい混合範囲は通常本発明の溶媒が60重量%以上、好ましくは70重量%以上、更に好ましくは80重量%以上として用いるのが良い。本発明では、更に、塗布性改良剤として添加する界面活性剤としてノニオン系含フッ素系界面活性剤を用いることを特徴とする。具体的には、次のフッ素原子を含有する構造単位のいずれかを分子内に有する、いわゆる、ノニオン系フッ素系界面活性剤が挙げられる。

【0028】

【化3】

体、メタクリル酸誘導体等との共重合物でもよい。フッ素系界面活性剤のなかでも、例えば、

【0031】



【0032】のようなイオン性の化合物では本発明の効果が十分ではなく好ましくない。分子内のイオン性密度が高すぎると（例えば、1分子中のイオン対の数が1分子の総原子数に対し、0.01以上）本発明の効果が得られず好ましくない。上記、ノニオン系含フッ素系界面活性剤のなかでも、分子内にイオン対を含有するものもあるが、イオン対の数が総原子数に対し、0.01未満であれば、本発明の効果を妨害せず良好である。添加するフッ素系界面活性剤は1種類で又は2種類以上組み合わせ使用しても良く、添加量は合計にて通常、感放射線性塗布組成物に対し、5～2000ppm、好ましくは10～1000ppmである。

【0033】本発明の感放射線性塗布組成物におけるベース樹脂の濃度は通常、1～30重量%であり、感放射線化合物の濃度は通常、0.01～15重量%である。そしてベース樹脂に対する感放射線化合物の割合は、通常、0.001～1.0重量倍である。更に、本発明では、例えば、塗布性を向上させるため塗布性改良剤を、

基板よりの乱反射光の影響を少なくするために吸光性材料、又、感度向上のための増感剤等の添加剤を添加することもできる。

【0034】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によりなんら制限を受けない。尚、特に説明のないかぎり、精密露過後の感放射線性組成物の取扱は500nm以下の光をカットした所謂イエローームのクラス1000のクリーンルーム内で行った。又、実施例、比較例、及び参考例に用いた感放射線性化合物、及び樹脂としては、下記のものを使用した。

【0035】

【表2】感放射線性化合物A：m-クレゾールとアセトアルデヒドとを重縮合させて得られた樹脂（重量平均分子量1000）の1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル化物（フェノール性水酸基に対し40%のエステル化率）

樹脂A：m-クレゾール、p-クレゾール、2，5-キシレノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドより製造されたノボラック樹脂（重量平均分子量3500）

【0036】又、各表中の溶媒の略号は、下記の溶媒を示す。

【0037】

【表3】

MMMP : 2-メチル-3-メトキシプロピオン酸メチル

EL : 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル

MHMP : 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル

【0038】実施例1～8、比較例1～9、参考例1～2

感放射線性化合物A 21.6g、樹脂A 74.4g、及び表-1に示す各溶媒300gの混合物に、更に、塗布性改良剤として表-1に示す各界面活性剤を夫々150ppmになるよう添加し、良好攪拌混合下溶解した。更に、0.2μmのテフロン製フィルターにて精密ろ過し、感放射線性組成物を調製した。

【0039】これらの感放射線性組成物を、大日本スクリーン社製のスピンコーターにて、4000rpmにて、5インチのシリコンウェハーに塗布し、ホットプレート上にて90℃で60秒間プリベークし、塗布膜のストリエーション発生の有無を観察した。結果を表-1に示す。評価は、ストリエーションの発生がなく良好に塗布できた場合を○、ストリエーションの発生が激しく良好に塗布できなかった場合を×とした。

【0040】

【表4】

表-1

| | 溶媒 | 界面活性剤 | ストリエーション発生の有無 |
|------|------|----------------------|---------------|
| 実施例1 | MMMP | FC-170C | ○ |
| 実施例2 | MMMP | FC-430 | ○ |
| 実施例3 | MMMP | FC-431 | ○ |
| 実施例4 | MMMP | F-179 | ○ |
| 実施例5 | MMMP | S-381 | ○ |
| 実施例6 | MMMP | KC-30 | ○ |
| 実施例7 | MMMP | KC-40 | ○ |
| 実施例8 | MMMP | KC-50 | ○ |
| 比較例1 | MMMP | 添加なし | × |
| 比較例2 | MMMP | B10 ^{*1} | × |
| 比較例3 | MMMP | 903 ^{*2} | × |
| 比較例4 | MMMP | FC-93 ^{*3} | × |
| 比較例5 | MMMP | FC-143 ^{*4} | × |
| 比較例6 | MMMP | EF-101 ^{*5} | × |
| 比較例7 | MMMP | EF-132 ^{*6} | × |
| 比較例8 | MMMP | EF-201 ^{*7} | × |
| 比較例9 | MMMP | EF-700 ^{*8} | × |
| 参考例1 | EL | F-179 | ○ |
| 参考例2 | MHMP | F-179 | ○ |

【0041】

【表5】

*1～*2：非フッ素系界面活性剤

*3～*8：非ノニオン系フッ素系界面活性剤

- *1 日本乳化剤社製 ポリオキシエチレンナフトール
 *2 花王(株)社製 エマルゲン903 ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル
 *3 住友スリーエム(株)社製 $RfSO_3^- \cdot NH_4^+$ (Rf: パーフルオロアルキル基)
 *4 住友スリーエム(株)社製 $RfSO_2^- \cdot NH_4^+$
 *5 三菱マテリアル(株)社製 $C_8F_{17}SO_3^- \cdot H^+$
 *6 三菱マテリアル(株)社製 $RfSO_2NHC_3H_5N^+(CH_3)_3 \cdot I^-$
 *7 三菱マテリアル(株)社製 $C_7F_{15}CO_2^- \cdot H^+$
 *8 三菱マテリアル(株)社製 $RfSO_2NHC_3H_5N^+(CH_3)_2C_2H_4CO_2^-$

【0042】実施例9、比較例10～11

感放射線性化合物A 18.9g、感放射線性化合物A 23.1g、及び、表-2に示す各溶媒133gの混合物に、更に、塗布性改良剤としてメガファックF-179(大日本インキ化学工業(株)社製)を150ppmに

表-2

| | 溶媒 | 露光後の気泡数(下記数字は露光時間) | | | |
|-------|------|--------------------|-----------|------------|------------|
| | | 500 msec. | 800 msec. | 1200 msec. | 2000 msec. |
| 実施例9 | MMMP | 9 | 8 | 8 | 7 |
| 比較例10 | EL | 10 | 101 | 108 | 167 |
| 比較例11 | MHMP | 19 | 95 | 99 | 129 |

【0045】実施例10、比較例12～13

実施例9及び比較例10～11に用いた各感放射線性組成物を用い、大日本スクリーン社製のスピナーにて、5インチのシリコンウェハーに各感放射線性組成物の滴下量を1.8mlと減じ、1000rpmにて4秒間、更に4000rpmにて25秒間振り切り塗布を行った。(尚、実施例1～9、比較例1～11、参考例1～2は2mlと多かった。)
 実施例10ではウェハー端部まで良好に塗布できたが、

なるよう添加し、良好攪拌混合下溶解した。更に、0.2μmのテフロン製フィルターにて精密ろ過し、感放射線性組成物を調製した。これらの感放射線性組成物を、大日本スクリーン社製のスピナーにて、5インチのシリコンウェハーに塗布し、ホットプレート上にて90℃で60秒間アブリベキングし、1.035μmの塗布膜厚の塗布組成物を得た。

【0043】この塗布組成物を日立電子エンジニアリング社製のレーザー表面検査装置(LS-5000)にて各感放射線性塗布膜厚中の気泡を測定した。気泡は0.3μm以上の粒径のものをカウントした。測定後のウェハーをGCA社製g線ステッパー(DSW6700B)にて、表-2に示すように露光時間をかえ全面露光(露光場所を移動させながら、各場所を表-2に示す時間露光し、実質的に全面を露光)した。露光後の各ウェハーの塗布膜中の気泡数を上記塗布後と同様に測定した。結果を表-2に示す。結果は露光前後の測定値の差(露光により増加した気泡数)として表示した。

【0044】

【表6】

比較例12～13ではウェハー端部に数カ所、くさび状に感放射線性組成物が全く塗布されていない場所が発生した。又、実施例10では滴下量を更に1.2mlと減じても良好に塗布できた。

【0046】

【発明の効果】本発明によれば特定の溶媒と特定の界面活性剤を用いることにより、塗布性良好で、発泡現象の少ない感放射線性塗布組成物が得られ実用上極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
 H01L 21/027

識別記号 庁内整理番号

FI
 H01L 21/30

技術表示箇所

502R

(72)発明者 河瀬 康弘
 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
 化学株式会社黒崎開発研究所内